CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

SUR LA DISSOLUTION DES MÉTAUX

DANS LES ACIDES[1].

On ne peut douter que les substances métalliques, en général, n'aient une grande affinité avec le principe oxygine; il suffit, pour s'en assurer, d'élever la plupart d'entre elles à un degré de chaleur même assez modéré; bientôt elles perdent leur état métallique, elles se convertissent en chaux, et acquièrent une augmentation de poids très-considérable. Dans toutes ces opérations, l'air est véritablement décomposé : le principe oxygine quitte le principe de la chaleur, le fluide igné auquel il était combiné, et s'unit avec la substance métallique pour laquelle il a plus d'affinité; en même temps, le principe de la chaleur, qui formait une des parties constitutives de l'air, devient libre, et, si la décomposition est rapide, il se montre avec flamme et lumière. Je ne reviendrai pas dans ce moment sur les preuves que j'ai données de cette théorie, parce qu'elle est avouée aujourd'hui et reconnue par un grand nombre de chimistes et de physiciens, au moins quant à ce qui concerne la combinaison de l'air ou plutôt du principe oxygine avec les métaux, pour constituer les chaux métalliques.

Mais ce qui n'est pas encore aussi connu, et ce que je me propose de prouver dans ce mémoire, c'est qu'il s'opère une calcination toute semblable par la voie humide dans les dissolutions métalliques par les acides; que dans toutes il y a décomposition de l'acide ou de l'eau, et qu'il s'unit au métal une quantité de principe oxygine à peu près

[1] *Mémoires de l'Académie des sciences*, année 1782, p. 492.

égale à celle qu'il est susceptible d'enlever à l'air par la calcination sèche.

Plusieurs chimistes, et notamment MM. Baumé, Macquer, Bergman et de Fourcroy, avaient déjà avancé ce fait; mais ils n'avaient pas attaché une idée suffisamment précise au mot de *calcination;* ou, du moins, si l'on en excepte M. de Fourcroy, aucun d'eux ne paraissait avoir vu que, dans cette opération, le métal se sature de principe oxygine. Une partie de ce mémoire aura pour objet de bien établir cette vérité; j'y joindrai ensuite, sur les dissolutions métalliques, quelques considérations générales, dont l'objet est de rendre d'une intelligence plus facile ce que j'aurai à dire dans la suite sur les affinités du principe oxygine avec les métaux.

On s'étonnera peut-être de ce que, dans toute la suite des mémoires dont j'ai entretenu l'Académie depuis quelques années, et dans ceux que je lui présente en ce moment, je n'ai pas prononcé une seule fois le mot de *phlogistique*. Ceux qui se rappelleront ce que j'ai avancé à cet égard dans mon Mémoire sur la Combustion, imprimé dans les Mémoires de 1777, page 592, en devineront aisément la raison; c'est que l'existence de ce principe me paraît absolument hypothétique. Cet être, introduit par Stahl dans la chimie, loin d'y avoir porté la lumière, me paraît en avoir fait une science obscure et inintelligible pour ceux qui n'en ont pas fait une étude très-particulière; c'est le *Deus ex machina* des métaphysiciens : un être qui explique tout, et qui n'explique rien, auquel on suppose tour à tour des qualités opposées. Au reste, je reviendrai incessamment sur cet objet dans des mémoires particuliers, et je ne négligerai d'entrer dans aucun des détails qui me paraîtront nécessaires pour faire voir que l'existence du phlogistique n'est nullement prouvée, et qu'on peut se passer de l'admettre pour expliquer tous les phénomènes de la physique et de la chimie. Mais ce que j'ai à dire, à cet égard, n'a point encore acquis son point de maturité, et je suis obligé de rendre compte auparavant des recherches que j'ai faites sur les affinités du principe oxygine avec différentes substances.

J'ai fait voir, dans un mémoire imprimé dans le recueil de 1776, que l'acide nitreux était susceptible de se décomposer en deux gaz différents, savoir le gaz nitreux et l'air vital, et qu'en réunissant ces deux mêmes gaz on reformait de l'acide nitreux. Les chimistes diffèrent encore sur l'explication de ces faits, mais j'ai la satisfaction de voir qu'il n'en est plus aucun qui les révoque en doute : il résulte de là que toutes les fois qu'on enlève à l'acide nitreux une portion de l'air vital, ou, plus exactement, du principe oxygine dont il est composé, il doit y avoir une portion du gaz nitreux qui devient libre.

Réciproquement, toutes les fois que, dans une combinaison où entre l'acide nitreux, il s'échappera du gaz nitreux, on pourra en conclure avec certitude qu'une portion de principe oxygine a été enlevée à l'acide nitreux.

On peut appliquer ce principe à la dissolution du fer, du cuivre, du mercure, du zinc dans l'acide nitreux. Dans toutes ces dissolutions, il y a une quantité considérable de gaz nitreux qui devient libre : une quantité correspondante de principe oxygine a donc été employée dans la combinaison; et, comme il n'y a que de l'acide et du métal, il est évident que, puisqu'il a été enlevé à l'acide, il ne peut lui avoir été enlevé que par le métal; donc, dans les dissolutions métalliques par l'acide nitreux, le métal se combine avec du principe oxygine; donc, il s'opère une calcination des métaux par la voie humide, comme il s'en opère une par la voie sèche, ce que j'avais pour objet de démontrer.

En supposant que cette preuve fût susceptible d'être attaquée ou affaiblie, il est facile d'en ajouter d'autres à l'appui. En effet, si je prouve que dans les dissolutions métalliques que je viens de citer l'acide nitreux perd une portion de son principe oxygine, et qu'il y a une décomposition d'acide proportionnelle à cette quantité; si je fais voir ensuite que ce qui se trouve en moins dans l'acide se retrouve en plus dans le métal; qu'il augmente de poids d'une quantité égale à ce que perd l'acide nitreux, il sera prouvé que le métal se calcine aux dépens de l'acide; enfin, si je parviens à prouver que ce principe enlevé à l'acide, et qui s'unit au métal, est le principe oxygine, j'aurai encore prouvé

que la calcination par la voie humide, qui s'opère lors de la dissolution des métaux dans les acides, est absolument analogue à celle qui s'opère par la voie sèche.

Pour obtenir ces différentes preuves, j'ai fait dissoudre dans un appareil convenable, et dans lequel je pouvais recueillir en même temps le produit de la distillation et les produits aériformes, du mercure dans l'acide nitreux. Voici les détails de l'expérience.

	Onces.	Gros.	Grains.
La cornue dans laquelle j'opérais pesait	4	8	52,7
J'y ai introduit : acide nitreux	4	5	29,6
Eau distillée	1	3	33,0
Mercure	6	0	29,8

J'ai fait chauffer lentement et assez seulement pour favoriser le dégagement du gaz nitreux, et j'ai poussé l'opération jusqu'à ce que ma dissolution mercurielle fût entièrement desséchée et amenée à l'état de précipité rouge : j'ai obtenu dans cette opération 590 pouces cubiques d'air nitreux; puis, ayant pesé le mercure précipité rouge, j'en ai trouvé, ci. . . . . 6 onces 4 gros 24 grains,6

ce qui donne une augmentation de poids de. . . . . // 3 66,8

Cette augmentation était due uniquement à du principe oxygine; car, ayant poussé le mercure précipité rouge au feu, il s'est réduit complétement, sans addition, et m'a donné 577 pouces cubiques d'air vital, contenant une très-légère portion d'air fixe ou acide charbonneux. J'ai ensuite examiné le produit de la distillation, et j'ai reconnu qu'il consistait en un acide nitreux médiocrement fort. Pour connaître dans quel rapport cet acide était avec la quantité totale, je l'ai saturé d'alcali, et j'ai reconnu qu'il m'en fallait environ moitié moins que pour saturer une quantité d'acide égale à celle primitivement employée. Il y avait donc eu dans cette expérience moitié de l'acide décomposée; c'était donc aux dépens de l'acide que le métal avait augmenté de poids : or, comme la substance qui s'est unie au métal pour produire cette augmentation est le principe oxygine, il en résulte que le mercure, en se dissolvant, enlève le principe oxygine à l'acide nitreux; qu'il s'opère, aux

dépens de l'acide, par la voie humide, une calcination toute semblable à celle qui se fait aux dépens de l'air par la voie sèche. Cette même expérience m'a servi à déterminer, plus exactement que je ne l'avais fait en 1776, la proportion d'eau, d'air nitreux et de principe oxygine, contenue dans l'acide nitreux que j'employais. On verra dans la suite les doutes qui me restent encore à cet égard et les difficultés qui m'arrêtent; mais, en attendant qu'ils soient levés par de nouvelles expériences, j'ai cru pouvoir adopter les proportions suivantes : j'ai négligé les fractions de gros, pour n'avoir que des nombres ronds.

	Onces.
Eau	8
Air nitreux	4
Principe oxygine	4
Total	16

J'ai opéré de la même manière sur une dissolution de fer par l'acide nitreux; et, pour connaître la quantité d'acide qui se décomposait dans cette expérience, j'ai employé, comme précédemment, la saturation par l'alcali. J'ai introduit en conséquence dans un petit matras : acide nitreux, 4 onces 2 gros 48 grains; j'ai saturé cet acide en y versant peu à peu une liqueur alcaline composée de cinq parties d'alcali concret et de quatre d'eau; la quantité nécessaire pour arriver au point de saturation s'est trouvée de 6 onces 5 gros 16 grains.

J'ai ensuite introduit dans une cornue de verre une quantité d'acide nitreux également de 4 onces 2 gros 48 grains; j'y ai ajouté la quantité de clous de fer nécessaire pour la saturation, et je m'étais assuré, par des opérations antérieures, que cette quantité devait être d'environ 1 once; j'avais étendu le tout avec 8 onces 5 gros 24 grains d'eau.

La quantité d'air nitreux qui s'est dégagée pendant cette opération s'est trouvée de 284 pouces cubiques $\frac{1}{4}$.

Lorsque la dissolution a été faite, j'ai précipité avec la même liqueur alcaline que ci-dessus; mais, au lieu d'en employer, comme je l'avais fait avec l'acide pur, 6 onces 5 gros 16 grains, je n'ai été obligé d'employer, pour compléter la saturation et la précipitation, que 5 onces

1 gros 24 grains; la quantité d'acide totale avait donc été décomposée dans le rapport de 53 à 41, c'est-à-dire que la décomposition avait été de plus d'un cinquième.

La quantité d'air nitreux contenue dans les 4 onces 2 gros 48 grains de l'acide que j'ai employé était, comme je l'ai fait voir ailleurs, de 1302 pouces cubiques; celle qui s'est dégagée pendant la dissolution s'est trouvée de 284 pouces $\frac{1}{4}$. Ainsi la quantité totale d'air nitreux est à la quantité restante après la dissolution, comme 1302,00 à 1017,75, ou comme 53,00 à 41,43, c'est-à-dire, à une très-petite fraction près, dans le même rapport que la quantité d'acide décomposée.

Il ne me restait plus, après avoir ainsi décomposé l'acide par le fer, et avoir recueilli l'une des deux parties qui le constituaient (l'air nitreux), qu'à faire voir ce qu'était devenue l'autre (le principe oxygine), et c'est le but que je me suis proposé dans l'expérience suivante.

J'ai fait dissoudre, comme dans l'expérience précédente, 1 once 2 gros 38 grains de fer dans 4 onces d'acide nitreux; mais, au lieu de me servir d'une cornue de verre, j'ai employé une cornue de porcelaine : la dissolution faite, et le gaz dégagé, j'ai poussé le feu et je l'ai continué jusqu'à dessiccation complète; j'ai terminé l'opération par faire rougir complétement la cornue et par la tenir une demi-heure dans cet état; l'ayant laissée refroidir et l'ayant cassée, j'y ai trouvé de la chaux de fer dans l'état d'éthiops martial, c'est-à-dire dans un état demi-métallique non malléable, susceptible de se réduire sous le pilon en une poudre noire très-fine et encore attirable à l'aimant; elle pesait 1 once 5 gros 70 grains; le métal avait, par conséquent, acquis 3 gros 32 grains de poids, lesquels répondent à 524 pouces cubiques d'air vital : c'est encore fort exactement ce qu'avait perdu l'acide.

Ces expériences présentent une démonstration complète de la décomposition de l'acide nitreux dans les dissolutions métalliques, puisqu'on y voit ce que perd l'acide, ce que gagne le métal, et qu'on y suit le principe qui passe de l'un à l'autre.

Cette calcination humide du fer a également lieu dans la dissolution de ce métal dans l'acide vitriolique, et j'en ai parlé ailleurs. Si l'acide

est concentré, c'est à ses dépens qu'elle s'opère, c'est lui qui fournit le principe oxygine au métal, et, par la saturation avec l'alcali, on reconnaît qu'il y a une quantité d'acide décomposée; lorsqu'au contraire l'acide vitriolique est étendu d'eau, c'est cette dernière qui se décompose, et non pas l'acide, et la quantité nécessaire pour le saturer est exactement la même avant et après la dissolution.

Il est aisé, d'après ces considérations et d'après toutes les expériences dont j'ai entretenu précédemment l'Académie, de juger que la dissolution des métaux n'est pas une opération aussi simple qu'on se l'était imaginé jusqu'ici, et qu'il était impossible de s'en former une idée juste jusqu'au moment où l'on a connu la combinaison de l'air vital ou plutôt du principe oxygine avec les métaux, et surtout jusqu'à celui où l'on a reconnu que les acides et l'eau elle-même étaient des substances composées.

Maintenant il est clair qu'il existe, dans la dissolution des métaux par les acides, un grand nombre de forces qui agissent chacune avec l'énergie qui leur est propre, et qu'il en résulte un problème d'une solution difficile et compliquée. Pour mieux faire sentir à cet égard l'état de la question, et pour présenter aux yeux, sous un même coup d'œil, le résultat de ce qui se passe dans les dissolutions métalliques, j'ai construit des espèces de formules qu'on pourrait prendre d'abord pour des formules algébriques, mais qui n'ont point le même objet, et qui ne dérivent point des mêmes principes; nous sommes encore bien loin de pouvoir porter dans la chimie la précision mathématique, et je prie, en conséquence, de ne considérer les formules que je vais donner que comme de simples annotations, dont l'objet est de soulager les opérations de l'esprit.

Soit une substance métallique quelconque	*S. M.*
Un acide quelconque	⏜
L'eau	▽
Le principe oxygine	⊕
L'air nitreux	△†
L'acide nitreux	⊖†

On aura, pour expression générale de toute dissolution métallique, $(S\,M)$ (▽ ⎵∩⎵).

Cette formule générale variera suivant la nature de l'acide et suivant celle du métal; ainsi, par exemple, si c'est la dissolution du fer dans l'acide nitreux qu'on veut exprimer, on aura (♂) (▽ ⊖+).

Mais l'acide nitreux étant lui-même un composé, il faut, dans cette formule, y substituer sa valeur, et alors la formule prendra la forme qui suit (♂) (▽ ⏀ △±).

Soit supposé la quantité de fer $= a$, il est clair qu'il faudra, pour dissoudre une quantité a de fer, une quantité déterminée d'acide; qu'il y a, par conséquent, une relation entre la quantité d'acide et celle du fer; et qu'en nommant b cette relation, j'aurai $a\,b$ pour l'expression de la quantité d'acide nécessaire à la dissolution.

Il est clair encore qu'une quantité $a\,b$ d'acide nitreux est composée d'une certaine portion d'eau, que je pourrai nommer . . . . $\frac{ab}{q}$

D'une certaine portion de principe oxygine, que je pourrai nommer . . . . $\frac{ab}{s}$

D'une certaine portion d'air nitreux, que je pourrai nommer . . . . $\frac{ab}{t}$

Enfin je ferai observer que, pour que ces sortes de dissolutions ne se fassent pas d'une manière trop tumultueuse, il est nécessaire de couper l'acide de deux parties d'eau, d'après quoi la formule ci-dessus deviendra

$$(a\,\text{♂}) + (2\,a\,b\,\nabla + \tfrac{ab}{q}\,\nabla) + (\tfrac{ab}{s}\,\text{⏀} + \tfrac{ab}{t}\,\text{△±}).$$

Telle est la formule qui représente l'expression du dissolvant et de la substance à dissoudre avant le mélange. Mais sitôt que l'action dissolvante a lieu, le métal enlève à l'acide nitreux la quantité de principe oxygine nécessaire pour se saturer. Cette quantité est encore, pour chaque métal, dans un rapport constant avec la quantité de ce même métal, et, puisque j'ai nommé a la quantité du métal, je pourrai nommer $\frac{a}{p}$ la quantité de principe oxygine nécessaire pour le saturer. Il est clair que, quand la dissolution est faite, cette quantité doit être

ajoutée au fer dans la formule, et retranchée de l'expression de l'acide nitreux; ainsi la formule deviendra :

$$\left(a\,\text{♂} + \tfrac{a}{p}\oplus\right) + \left(2\,ab \bigtriangledown + \tfrac{ab}{q} \bigtriangledown\right) \left(\tfrac{ab}{s}\oplus - \tfrac{a}{p}\oplus + \tfrac{ab}{t} \triangle\right).$$

Et, à cause qu'il se dégage de la combinaison une quantité d'air nitreux à peu près égale en poids à celle de principe oxygine absorbée par le métal, il faut retrancher $\frac{a}{p} \triangle$ de cette formule pour avoir l'expression réelle de ce qui restera après la dissolution; et on aura :

$$\left(a\,\text{♂} + \tfrac{a}{p}\oplus\right) + \left(2\,ab \bigtriangledown + \tfrac{ab}{q} \bigtriangledown\right) + \tfrac{ab}{s}\oplus - \tfrac{a}{p}\oplus + \tfrac{ab}{t} \triangle - \tfrac{a}{p} \triangle).$$

Les parenthèses expriment la manière dont sont groupées les molécules de différente nature dans la dissolution.

Pour plus de simplification, je supposerai que, dans toutes ces dissolutions, la quantité d'acide employée est toujours d'une livre; d'après quoi, ab deviendra égal à l'unité, et la formule se réduira à ce qui suit :

$$\left(a\,\text{♂} + \tfrac{a}{p}\oplus\right) + \left(2 \bigtriangledown + \tfrac{1}{q} \bigtriangledown\right) + \left(\tfrac{1}{s}\oplus - \tfrac{a}{p}\oplus + \tfrac{1}{t} \triangle - \tfrac{a}{p} \triangle\right).$$

Il ne s'agit plus que de donner une valeur numéraire à toutes ces quantités; et je vais rendre compte des principales expériences dont je suis parti.

Je me suis d'abord assuré, par expérience, qu'une livre d'acide nitreux dissout, à peu près à froid, ou au moins en n'employant qu'une chaleur très-douce, et en se servant d'un acide nitreux coupé de deux parties d'eau, le cinquième de son poids de fer; ainsi, en supposant que $ab = 1$, on aura 0,2 pour la valeur de a.

Pour déterminer la valeur de p, je me suis servi de l'expérience que j'ai déjà citée, et qui consiste à faire dissoudre du fer dans de l'acide nitreux, à faire dessécher la dissolution jusqu'à siccité, et à la pousser ensuite à un feu violent, dans une cornue de porcelaine :

la quantité de fer que j'avais dissous dans cette expérience était de	1 once	2 gros	38 grains.
Elle s'est trouvée peser, après la dissolution et la calcination à la cornue	1	5	70
Il y a eu, par conséquent, une augmentation de poids de	//	3	32

Suivant cette expérience, 100 livres de fer enlèveraient à l'acide nitreux, pendant leur dissolution, 32 livres,72 de principe oxygine; cependant, d'après des considérations qu'il serait trop long d'exposer ici, j'ai lieu de croire que cette quantité est un peu forcée. Je ferai observer en général que cette quantité n'est pas rigoureusement constante, qu'elle varie suivant le degré de chaleur qu'on fait éprouver à la dissolution; mais, en combinant les résultats que j'ai obtenus par différentes voies, je crois qu'on peut fixer l'augmentation à 29 livres par quintal, pour une dissolution faite à froid dans un acide nitreux coupé de deux parties d'eau; d'après cela on aura $p = \frac{100}{29}$, ou en fraction décimale 3,448276; et, puisque $a = \frac{1}{5}$ ou 0,2, on aura $\frac{a}{p} = \frac{29}{500}$ ou 0,058.

On trouvera de même, d'après les proportions d'air nitreux, de principe oxygine et d'eau, que j'ai déterminées ci-dessus pour l'acide nitreux, que

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{2},$$
$$\frac{1}{s} = \frac{1}{4},$$
$$\frac{1}{t} = \frac{1}{4};$$

d'où l'on conclura

$$q = 2,$$
$$s = 4,$$
$$t = 4.$$

Il est aisé, d'après cela, de représenter en nombre tout ce qui a lieu dans la dissolution du fer par l'acide nitreux; et, en supposant qu'on emploie une livre d'acide, dont la pesanteur spécifique soit à

celle de l'eau comme 129895 est à 100000, qu'on l'ait étendu de deux parties d'eau, et que la dissolution s'opère à froid, c'est-à-dire à la température moyenne de l'atmosphère, et aux environs de 10 degrés, on aura en fractions décimales, la quantité d'acide étant supposée d'une livre,

$$(0^{\text{livre}},2\ \text{♂} + 0^{\text{livre}},058\ \text{⊕}) + 2^{\text{livres}},5\ \triangledown)$$
$$+ (0^{\text{livre}},25\ \text{⊕} + 0^{\text{livre}},25\ \text{△∓} - 0^{\text{livre}},058\ \text{⊕} - 0^{\text{livre}},058\ \text{△∓}),$$

ce qui se réduit à

$$(0^{\text{livre}},2\ \text{♂} + 0^{\text{livre}},058\ \text{⊕}) + (2^{\text{livres}},5\ \triangledown) + (0^{\text{livre}},192\ \text{⊕} + 0^{\text{livre}},192\ \text{△∓}),$$

et en fractions vulgaires,

$$(\tfrac{1^{\text{liv.}}}{5}\ \text{♂} + \tfrac{29^{\text{liv.}}}{500}\ \text{⊕}) + (2^{\text{liv.}}\ \tfrac{1}{2}\ \triangledown) + \tfrac{24^{\text{liv.}}}{125}\ \text{⊕} + \tfrac{24^{\text{liv.}}}{125}\ \text{△∓}).$$

Le tableau ci-après présente le résultat de toute cette opération, en livres, onces, gros et grains.

Les quantités de matière, avant l'expérience, étaient :

	EN FRACTIONS VULGAIRES. Livres.	Onces.	Gros.	Grains.	EN FRACT. DÉCIM. Livres.
Fer	″	3	1	$43\frac{1}{5}$	0,20
Eau	2	8	″	″	2,50
Principe oxygine	″	4	″	″	0,25
Air nitreux	″	4	″	″	0,25
Total	3	3	1	$43\frac{1}{5}$	3,20

Après la combinaison, elles se sont trouvées de :

	Livres.	Onces.	Gros.	Grains.	Livres.
Fer	″	3	1	$43\frac{1}{5}$	0,200
Principe oxygine	″	″	7	$30\frac{1}{2}$	0,058
Chaux de fer	″	4	1	$1\frac{7}{10}$	0,258
Eau	2	8	″	″	2,500
Principe oxygine	″	3	″	$41\frac{1}{2}$	0,192
Air nitreux	″	3	″	$41\frac{1}{2}$	0,192
Total après la dissolution	3	2	2	$12\frac{7}{10}$	3,142
Le total, avant la dissolution, était de	3	3	1	$43\frac{2}{10}$	3,200
Différence en moins	″	″	7	$30\frac{1}{2}$	0,058

Cette différence ne peut être due qu'au poids de l'air nitreux qui s'est échappé.

Après avoir ainsi construit une formule pour représenter la dissolution du fer par l'acide nitreux, et avoir donné une valeur à tous les termes qui la composent, j'ai été curieux d'en multiplier les applications, et de vérifier, par différents moyens, si l'expérience répondait constamment au résultat du calcul. La perte de poids est, comme on vient de le voir, de 0,058, ce qui revient, en fraction vulgaire, à 7 gros 30 grains; mais c'est par le calcul que j'ai déterminé cette quantité, et, pour arriver à ce résultat, je suis parti de deux suppositions : la première, que le fer, en se dissolvant, s'appropriait, aux dépens de l'acide nitreux, 29 livres par quintal de principe oxygine; la seconde, que la quantité d'air nitreux devenu libre était égale en poids au principe oxygine qui se combinait avec le fer. Quoique ces deux suppositions eussent à mes yeux une grande probabilité en leur faveur, elles n'étaient pas absolument démontrées; mais il est évident que, si l'expérience me donne un résultat toujours conforme à celui obtenu par le calcul, il ne sera plus possible de douter que les deux suppositions dont je suis parti ne fussent conformes à la vérité.

	Onces.	Gros.	Grains.
Dans cette vue, j'ai pris un petit matras du poids de..	1	7	10
J'y ai introduit :			
Acide nitreux..	2	"	"
Eau..	4	"	"
Fer très-doux..	2	"	"
Total........................	9	7	10

Le col de ce matras était recourbé de manière à s'engager sous une cloche dans l'appareil pneumato-chimique. L'effervescence n'a pas tardé à s'exciter : elle a été assez vive, et il s'est dégagé, pendant qu'elle a duré, 134 pouces cubiques d'air nitreux. Ayant repesé tout ensemble le matras et la dissolution qu'il contenait, son poids ne s'est plus trouvé que de............................ 9 onces 6 gros 16 grains.

Ainsi il y a eu diminution de............ " " 66

Elle résultait de la quantité d'air nitreux dégagée pendant l'expérience, et peut-être d'un peu d'humidité qui s'était échappée avec lui.

Il s'en fallait bien que les 2 onces de fer eussent été entièrement dissoutes; il en restait, au contraire, 1 once 4 gros 67 grains, en sorte que la quantité de fer dissous était de 3 gros 5 grains.

En multipliant par 8 tous les résultats de cette expérience, pour les convertir en ceux qu'on aurait obtenus avec une livre d'acide, on trouvera, pour la quantité d'air nitreux qu'on aurait obtenue *en volume*, 1072 pouces cubiques.

	EN POIDS.		
	EN FRACTIONS VULGAIRES.		EN FRACTIONS DÉCIMALES.
	Gros.	Grains.	Livres.
Fer	7	16,992	0,0564345
La formule donne	7	30,528	0,0580000
La différence n'est que de	"	13,536	0,0015655

ce qui s'accorde, comme l'on voit, avec une assez grande précision, avec le résultat présenté par la formule.

De même, la quantité de fer dissous se trouvera, par livre d'acide, de 3 onces 0 gros 40 grains, et, en décimales de livres, de 0,19184028; ce qui ne diffère pas d'un centième de livre de la quantité portée dans la formule. On conçoit que j'ai dû répéter un grand nombre de fois ces dissolutions; et, comme j'ai toujours trouvé un accord presque parfait entre le résultat de l'expérience et celui du calcul, j'ai lieu de présumer que la formule que j'ai construite représente avec exactitude ce qui se passe dans la dissolution du fer par l'acide nitreux.

Je le répète, ces résultats ne sont applicables qu'à la dissolution du fer par l'acide nitreux à froid; dès qu'on chauffe, les phénomènes changent : le fer, qui n'absorbe que 29 livres de principe oxygine à une température de 25 à 30 degrés du thermomètre, devient susceptible d'en absorber davantage à un degré plus fort; d'un autre côté, l'adhérence de l'air nitreux et du principe oxygine diminue au point de devenir presque nulle, à un certain degré de chaleur; le fer alors se calcine autant qu'il en est susceptible, il se convertit en une ocre jaune,

qui contient jusqu'à 39 livres et plus de principe oxygine par quintal. On voit donc qu'il serait encore possible de perfectionner cette formule, en y faisant entrer l'expression de la chaleur; mais alors on aurait une formule trop compliquée, et ce serait introduire dans la chimie une géométrie trop recherchée, dont elle n'est point encore susceptible.

Puisque le fer se calcine dans l'eau seule, qu'il la décompose, et qu'il lui enlève assez de principe oxygine pour devenir éthiops martial, il en résulte que le fer dissous dans l'acide nitreux doit être également au moins dans l'état d'éthiops. En effet, puisque c'est aux dépens de l'acide nitreux que le fer se calcine, on doit en conclure que le principe oxygine tient moins à l'air nitreux qu'à l'air inflammable; par conséquent, toutes choses d'ailleurs égales, le fer doit se calciner davantage en se dissolvant dans l'acide nitreux qu'en se calcinant par l'eau seule, ou même qu'en se dissolvant dans l'acide vitriolique étendu d'eau; qu'il doit, par conséquent, s'approprier plus de principe oxygine. Cette conclusion se trouve encore confirmée par l'expérience.

Si l'on dissout à froid 100 livres de fer très-pur dans de l'acide vitriolique étendu de 5 parties d'eau, il se dégage 1024000 pouces cubiques d'air inflammable, pesant 4 livres 2 onces 4 gros 43 grains $\frac{3}{4}$. Or, d'après les expériences que nous avons faites, M. Meusnier et moi, sur la proportion des deux airs qui entrent dans la composition de l'eau,

	livres	onces	gros	grains	
cette quantité suppose qu'il y a eu...	31	8	7	32	$\frac{1}{2}$ d'eau
décomposée par le fer; d'où retranchant pour l'air inflammable dégagé......	4	2	4	43	$\frac{3}{4}$
Reste, pour la quantité de principe oxygine absorbée par le fer.......	27	6	2	60	$\frac{3}{4}$

Le fer n'enlève donc à l'eau, en se dissolvant par l'acide vitriolique, que 27 livres $\frac{1}{2}$ de principe oxygine, tandis qu'il en enlève 29 à l'acide nitreux; il se calcine donc plus dans le dernier que dans le premier, comme le raisonnement l'annonçait.

J'ai appliqué la même méthode et les mêmes calculs à la dissolution du mercure dans l'acide nitreux : cette dissolution métallique m'a paru plus propre qu'aucune autre à donner des idées exactes sur ce qui se passe dans ces opérations, par la raison que ce métal se revivifie sans addition, et qu'on peut en dégager, avec beaucoup de facilité, le principe oxygine qui s'y est combiné.

La quantité de mercure qui peut se dissoudre dans une quantité déterminée du même acide nitreux n'est pas constante; elle varie considérablement, suivant le degré de chaleur, et selon que ce degré est plus ou moins longtemps continué; mais, pour mettre plus de simplicité dans l'expérience, j'ai toujours employé parties égales d'acide nitreux et de mercure. Pour empêcher que la dissolution ne fût trop tumultueuse, j'ai ajouté à l'acide moitié de son poids d'eau; j'ai opéré dans une cornue à laquelle était adapté un appareil distillatoire, à la manière de M. Woulfe, et j'ai poussé la distillation jusqu'à siccité. Ainsi, dans la formule générale, *a* et *b* seront égaux à 1. D'un autre côté, je me suis assuré, par de nombreuses expériences, que la quantité de principe oxygine que le mercure enlevait à l'acide nitreux était de 8 livres par quintal : ainsi $\frac{a}{p}$ sera égal à 0,08. Enfin, j'ai reconnu qu'en poussant jusqu'à siccité il se dégageait 1500 pouces cubiques d'air nitreux.

Ce volume d'air, à raison de $0^{\text{grains}},486$ le pouce cube, doit peser $0^{\text{livres}},07910563$, ce qui diffère infiniment peu de la quantité de principe oxygine absorbée par le mercure ; je supposerai même dans la pratique qu'il y a égalité. Enfin, en comparant la quantité d'acide primitivement employée et celle passée dans le récipient, et en combinant l'une et l'autre avec un alcali, j'ai trouvé qu'il y en avait près d'un tiers de décomposé.

Il est facile, d'après cela, de trouver pour le mercure toutes les valeurs de la formule générale des dissolutions métalliques dans l'acide nitreux. Cette formule est, comme on l'a vu précédemment :

$$(aSM) + \left(nb\nabla + \frac{ab}{q}\nabla\right) + \left(\frac{ab}{s}\oplus + \frac{ab}{t}\triangle\right).$$

On trouvera, en y appliquant les valeurs ci-dessus, que

$$a = 1.$$
$$b = 1.$$
$$n = \frac{a}{2} = 0,5.$$
$$\frac{a}{p} = 0,08.$$
$$\frac{a\,b}{q} = 0,5.$$
$$\frac{a\,b}{s} = 0,25.$$
$$\frac{a\,b}{t} = 0,25.$$

Et par conséquent :

$$p = 12,5.$$
$$q = 2,0.$$
$$s = 4,0.$$
$$t = 4,0.$$

En substituant ces valeurs dans la formule, elle donnera :

(1 ☿ + 0,08 ⊕) + (1 ▽) + (0,25 ⊕ + 0,25 🜁 — 0,08 ⊕ + 0,08 🜁),

ou plus simplement :

(1 ☿ + 0,08 ⊕) + (1 ▽) + (0,17 ⊕ + 0,17 🜁).

Tel est le résultat de nos connaissances actuelles sur les dissolutions métalliques par l'acide nitreux : sans doute un jour on parviendra à décomposer l'air nitreux, peut-être le principe oxygine lui-même, et on sera forcé de leur substituer, dans la formule, l'expression des principes qui les constituent ; on ne pourra pas non plus se dispenser, surtout dans les dissolutions par l'acide vitriolique et par l'acide marin, de substituer à l'eau sa valeur en air inflammable et en principe oxygine.

On voit donc que plus on approfondit en chimie, plus les résultats, simples en apparence, deviennent compliqués. Nous ne connaissions que deux ou trois forces qui avaient lieu dans la dissolution des métaux, et il s'en trouve aujourd'hui un beaucoup plus grand nombre. Ces forces

sont : 1° l'action de la chaleur, qui tend à écarter les molécules de l'eau et à la réduire en vapeur ;

2° L'action de cette même chaleur, qui tend à désunir les principes de l'acide nitreux, et à le convertir en substances gazeuses ;

3° L'action de cette même chaleur sur les principes constitutifs de l'eau ;

4° L'action de cette même chaleur, qui diminue l'affinité d'agrégation du métal, et tend à en écarter les parties ;

5° L'action réciproque du gaz nitreux et du principe oxygine ;

6° Leur action combinée sur l'eau ;

7° L'action du métal sur le principe oxygine de l'acide et sur celui de l'eau ;

8° L'action de l'acide sur le métal, ou plutôt sur la chaux métallique.

Connaître l'énergie de toutes ces forces, parvenir à leur donner une valeur numéraire, les calculer, est le but que doit se proposer la chimie ; elle y marche à pas lents, mais il n'est pas impossible qu'elle y parvienne. En attendant, nous sommes forcés de nous en tenir à des aperçus généraux, et c'est dans cet esprit que j'ajouterai encore ici quelques réflexions sur ce que j'ai précédemment dit de l'action de la chaleur dans les dissolutions des métaux.

Plus une substance métallique est échauffée, plus elle acquiert d'affinité avec le principe oxygine ; quoique ce principe ne soit pas généralement vrai à tous les degrés de chaleur et pour tous les métaux, on peut cependant l'admettre dans de certaines limites. On ne peut guère douter que cette augmentation d'affinité pour le principe oxygine ne tienne à ce que la chaleur, en écartant les molécules des métaux, diminue l'affinité d'agrégation qu'elles exercent les unes sur les autres, et à ce qu'elle les dispose ainsi à s'unir avec plus de facilité au principe oxygine et au dissolvant ; d'un autre côté, la chaleur tend à séparer les deux principes constitutifs de l'eau et ceux constitutifs de l'acide, et il en résulte que le principe oxygine, moins fortement engagé dans la combinaison, s'unit plus facilement au métal. Par une suite de ces différents effets de la chaleur, si, après avoir dissous par un acide une certaine quantité

de métal, on fait chauffer la dissolution, l'acide doit devenir capable de calciner et de dissoudre une nouvelle portion de métal, et c'est ce qu'on observe en effet.

Cette circonstance est surtout remarquable dans les dissolutions par l'acide nitreux : de nouveau fer, ajouté à une dissolution déjà saturée de ce métal, devient, si l'on fait chauffer, le précipitant du fer qui était dissous; ce nouveau fer se calcine aux dépens de l'acide, et il se précipite en même temps du fer dans l'état d'éthiops, ou même dans l'état d'ocre.

Le même effet s'opère avec le mercure : si, après avoir saturé à froid l'acide nitreux de ce métal, on ajoute de nouveau mercure, et qu'on fasse chauffer, il se dissout une nouvelle portion de mercure; et, si l'on continue d'en ajouter à mesure qu'il disparaît, il continue de s'en dissoudre jusqu'à ce que la totalité de l'acide ait été décomposée. La combinaison se résout ainsi presque en entier en air nitreux et en chaux de mercure; et, en poussant au feu cette dernière, le métal se revivifie, et on obtient séparément l'air nitreux, le principe oxygine et le mercure : la combinaison des acides avec les métaux n'a donc point de terme de saturation fixe comme celle des acides avec les terres et avec les alcalis; la proportion de l'acide et du métal varie suivant le degré de chaleur qu'on emploie.

J'espère que la lecture de ce mémoire fera entrevoir la possibilité d'appliquer l'exactitude du calcul à la chimie; mais, avant tout, il faut des données certaines qui puissent servir de base, et c'est à quoi je vais m'attacher. Il est important d'abord de connaître avec une grande précision les éléments de l'eau et la quantité d'air inflammable et de principe oxygine qui entre dans sa composition; de déterminer avec la même exactitude les proportions d'eau, d'air nitreux et de principe oxygine, qui entrent dans la composition de l'acide nitreux; d'eau, de soufre et de principe oxygine, qui entrent dans la composition de l'acide vitriolique; de substance charbonneuse et de principe oxygine qui entrent dans la composition de l'acide charbonneux; d'eau, de phosphore et de principe oxygine, qui entrent dans la composition de l'acide phos-

phorique; d'eau, de principe muriatique et de principe oxygine, qui entrent dans la composition de l'acide marin. J'ai déjà beaucoup d'avances sur toutes ces déterminations, et l'Académie peut en juger par les résultats que je lui ai donnés sur la composition de l'eau, sur celle de l'acide charbonneux ou air fixe, sur celle de l'acide phosphorique, enfin sur celle de l'acide nitreux.